

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-139030

(43)Date of publication of application : 31.05.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/205  
H01L 21/3205

(21)Application number : 06-274630

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH  
CORP <NTT>

(22)Date of filing : 09.11.1994

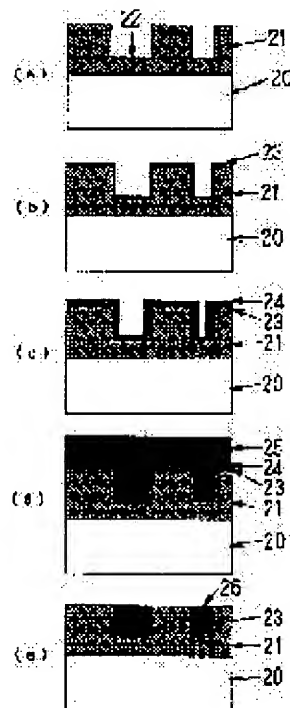
(72)Inventor : AWAYA NOBUYOSHI  
ARITA MUTSUNOBU

(54) FORMING METHOD OF THIN COPPER FILM FOR WIRING, AND MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a flat thin film of copper, by using, as material gas, mixed gas of copper hexafluoroacetylacetone-trimethylvinylsilane and changing over to mixed gas of copper hexafluoroacetyl acetate-trimethyl vinyl silane and water.

CONSTITUTION: Material wherein trimethylvinylsilyl is added to hexafluoroacetylacetone of monovalent copper is used as material. As carrier gas, hydrogen and hexafluoroacetylacetone are introduced on a specimen substrate in a reaction chamber. Copper is chemically vapor-grown, and an initial formation copper film 24 is deposited. Out of supply materials to the reaction chamber, the supply of hexafluoroacetylacetone is interrupted. Copper is chemically vapor-grown successively, and a trench 22 is filled with a copper layer 25. The copper layer 25 is polished and copper in the trench part 22 is left. Thereby a copper wiring pattern 26 is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.1998  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3052278  
[Date of registration] 07.04.2000  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of a semiconductor device of having used the formation method of the copper thin film for wiring, and it, especially by the CVD (chemical vapor deposition) method, it is the high rate of sedimentation about a copper thin film, and its irregularity is small smooth, it can form the membraneous good copper thin film for wiring, and relates to the manufacture method of the semiconductor device used suitable for wiring formation of a semiconductor integrated circuit.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the silicon semiconductor integrated circuit, the copper with which electric resistance has migration resistance low as a wiring material replaced with aluminum attracts attention. Compared with formation of the copper film by the sputtering method, the formation method of the copper film by CVD is excellent in the covering property in \*\*\*\*, a slot, or a hole, and is filling the performance as which copper wiring is required of the process technology in a target deep submicron pattern rule. The source material used for a copper chemical-vapor-deposition method The complex which has the structure chemically stabilized by combination with an olefin or an alkyne at the room temperature in the univalent hexa FURORO acetylacetonate of the copper which is a liquid [J.A.T.Norman to which it is reported that the controllability and stability which were excellent when it introduced into a semiconductor manufacture process are shown, B.A.Muratore, P.N.Dyer, D.A.Roberts, and A.KHoschberg, IEEE VLSI Multilevel inter connection Conf., p.123 (1991), N. Awaya and Y.Arita, Dig.Tech.Pap.(1993) Symp.VLSI Technol.p.125, A.V.Gelatos, S.Poon, R.Marsh, and C.J.Mogab and M. Thompson, Dig.Tech.Pap.(1993) Symp.VLSI Tchnol., p.123]. In the chemical-vapor-deposition reaction using the complex of the structure which combined the univalent hexa FURORO acetylacetonate of the above-mentioned copper with the olefin or the alkyne as a raw material When inert gas, such as an argon and nitrogen, is used as carrier gas After an olefin or an alkyne dissociates on a substrate front face, it is considered by copper univalent hexa FURORO acetylacetonate dyad disproportionation for a copper deposition reaction to advance by a deposit of copper 1 atom and desorption of a copper divalent hexa FURORO acetylacetonate molecule. Moreover, since adhesion of copper with an insulator layer is weak, and ablation of a copper thin film tends to occur, and the inside of a silicon oxide is diffused and it has a bad influence on a device, refractory metals, such as a tantalum with diffusion barrier nature and a titanium nitride, are used as an interlayer. A chemical vapor deposition is sensitive to the property on the front face of a substrate which it is going to deposit, and it depends on the metal of a ground for the morphology of the film to form greatly. Moreover, in order to raise the flexibility of the process of film formation, deposition of good membraneous copper is desirable irrespective of the kind of ground metal. In order to make a copper chemical-vapor-deposition film deposit in good membraneous quality on a refractory metal, the method of adding a hexa FURORO acetylacetone is proposed [J.A.T.Notman, Advanced Metallizationfor ULSI Application (1993)]. A hexa FURORO acetylacetone promotes the above-mentioned reaction on a substrate, and since this increases

especially early nucleation density, it is considered that a copper film irregularity is small and smooth [irregularity] and good is formed in a substrate front face.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In formation of the copper film according [in / the conventional technology / as mentioned above] to CVD The complex which has the structure stabilized in combination with an olefin or an alkyne in the univalent hexa FURORO acetylacetonate of the copper which is a liquid at a room temperature as a source material, When inert gas is used as carrier gas, or when a copper hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane and a hexa FURORO acetylacetone are used as material gas, irregularity of a film is small smooth and it is known that a membraneous good copper film will be formed. However, there was a problem that the rate of sedimentation of a copper film was slow. In order that this invention persons may solve the above-mentioned problem, when the above-mentioned copper hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane and hydrogen with reducing are used as carrier gas as material gas, As a result of measuring the rate of sedimentation of the copper at the time of using inert gas, the copper rate of sedimentation found out the bird clapper quickly rather than the case where the pressure of the reaction chamber which performs a chemical vapor deposition uses inert gas for carrier gas in a comparatively high hydrogen atmosphere more than 20Torr(s) (mmHg). It is parallel to the disproportionation for which a semiconductor substrate front face is adsorbed and which occurs, the reduction reaction of the copper with which the direct reduction of the copper univalent hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane molecule is carried out by hydrogen advances, and this is considered that copper deposit efficiency improves. Therefore, in the chemical-vapor-deposition method of a copper thin film, in order to make the copper rate of sedimentation quick and to improve the consumption efficiency of a source material, it is desirable to use hydrogen as carrier gas. On the other hand, in order to obtain membraneous copper good irrespective of the kind of ground metal, it is desirable to add a hexa FURORO acetylacetone to carrier gas. Since addition of the conventional hexa FURORO acetylacetone was only the case where inert gas was used, this invention persons tried the experiment in the system which added the hexa FURORO acetylacetone to this by making hydrogen into carrier gas. Consequently, although good membraneous copper accumulated on the refractory metal like the case where inert gas is used as carrier gas, the high rate of sedimentation like [when the copper rate of sedimentation uses hydrogen gas independently] was not obtained. Since the hexa FURORO acetylacetone added to hydrogen gas serves as a catalyst, this accelerates disproportionation, this disproportionation turns into a main reaction of the system of reaction, the reduction reaction by hydrogen is suppressed and the copper deposit efficiency by disproportionation is inferior to the copper deposit efficiency of the reduction system of reaction in the case of a hydrogen independent, the rate of sedimentation of quick copper like [at the time of using hydrogen as carrier gas] is considered to have not been obtained.

[0004] By the chemical-vapor-deposition method, the purpose of this invention cancels the trouble in the above-mentioned conventional technology, and in the formation method of the copper thin film for wiring, irregularity is small smooth, its electrical property is good and it is to be able to obtain a membraneous good copper thin film by the quick rate of sedimentation, and offer the formation method of a copper thin film with the good consumption efficiency of a source material, and the manufacture method of the semiconductor device using it.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the technical problem of the above-mentioned this invention, this invention is considered as composition which was indicated by the claim. Namely, this invention is the formation method of the copper thin film for wiring according to claim 1 which is smooth and forms a membraneous good copper thin film by the high rate of sedimentation by the chemical-vapor-deposition method on arbitrary semiconductor substrates like, and is set to the initial stage of formation of the above-mentioned copper thin film. A chemical vapor deposition is performed using the mixed gas of a copper hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane and a hexa FURORO acetylacetone as material gas. The 1st process which early nucleation density is increased,

and irregularity is small smooth, and forms a membraneous good copper thin film, Next, the above-mentioned material gas is switched to the mixed gas of a copper hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane and hydrogen, and it considers as the formation method of the copper thin film for wiring using the 2nd process which performs the chemical vapor deposition of a copper thin film by the high rate of sedimentation at least. Moreover, this invention is the formation method of the copper thin film for wiring according to claim 2 which is smooth and forms a membraneous good copper thin film by the high rate of sedimentation by the chemical-vapor-deposition method on arbitrary semiconductor substrates like, and is set to the initial stage of formation of the above-mentioned copper thin film. A chemical vapor deposition is performed using the mixed gas of a copper hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane, a hexa FURORO acetylacetone, and hydrogen as material gas. The 1st process which early nucleation density is increased, and irregularity is small smooth, and forms a membraneous good copper thin film, Then, supply of the hexa FURORO acetylacetone in the above-mentioned material gas is stopped. Material gas is considered as the formation method of the copper thin film for wiring using the 2nd process which performs the chemical vapor deposition of a copper thin film by the mixed gas of a copper hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane and hydrogen, nothing, and the high rate of sedimentation at least. Moreover, this invention prepares the crevice of the predetermined configuration according to claim 3 corresponding to [ in / the claim 1 or the claim 2 / like ] the desired circuit pattern to the insulator layer top of arbitrary semiconductor substrates, and deposits a copper thin film on it. Moreover, as an interlayer who has diffusion barrier nature in the front face of the crevice of the predetermined configuration formed on the insulator layer in the claim 3 like corresponding to the desired circuit pattern according to claim 4, this invention prepares the refractory metal or alloy layer which consists of a tantalum, a titanium nitride, etc., and deposits a copper thin film on it. Moreover, this invention uses the univalent hexa FURORO acetylacetonato complex of the copper combined with the olefin or alkyne which a copper hexa FURORO acetylacetonate [ which is material gas in any 1 term of a claim 1 or a claim 4 like ]-trimethyl vinyl silane according to claim 5 is a liquid at a room temperature, and has the structure stabilized chemically. Furthermore, this invention is the manufacture method of the semiconductor device using copper as a wiring main material like according to claim 6. The process which forms the slot or hole corresponding to a circuit pattern by anisotropy dry etching on the insulator layer formed in arbitrary semiconductor substrates, A refractory metal or alloy films, such as a tantalum or a titanium nitride, are deposited all over a substrate. The process which covers the base and the side of the flat part of a substrate and a slot, or a hole with the above-mentioned high-melting point metal membrane, As a copper chemical-vapor-deposition method, the univalent hexa FURORO acetylacetonato complex of the copper combined with the olefin is made into material gas. Introduce on the substrate of a reaction chamber, using the hydrogen which added the hexa FURORO acetylacetone to this as carrier gas, and a chemical vapor deposition is performed. The formation process of the 1st copper thin film which irregularity is small smooth and aims at formation of a membraneous good copper thin film by increasing early nucleation density, Then, supply of the hexa FURORO acetylacetone in the above-mentioned material gas is stopped. A copper univalent hexa FURORO acetylacetonato complex is introduced on the substrate of a reaction chamber, using only hydrogen gas as carrier gas. It is the manufacture method of the semiconductor device using the process which deposits copper on the slot or hole which formed the 2nd copper thin film by the high rate of sedimentation, and was formed on the above-mentioned insulator layer at least by being parallel and making a hydrogen-reduction reaction cause with disproportionation.

[0006]

[Function] The formation method of the copper thin film for wiring of this invention, and the manufacture method of a semiconductor device In CVD, the factor according to claim 1 which determines the membraneous quality of a copper thin film like In the initial stage of copper thin film formation since it is dependent on the nucleation density in early stages of thin film formation A hexa FURORO acetylacetone is added to the univalent hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane of the copper which is material gas. Increase the nucleation density on the front face of a substrate which forms a copper thin film, make small irregularity of the copper thin film which this deposits, and a

smooth and good membraneous copper film is obtained (the 1st process). Next, stop supply of a hexa FURORO acetylacetone and hydrogen is added to the above-mentioned copper hexa FURORO acetylacetone-trimethyl vinyl silane. By being parallel and making the disproportionation of the material gas in a substrate front face, and the reduction reaction by hydrogen perform, enlarge the rate of sedimentation of (the 2nd process) and copper, and the shape of surface type is smooth by this. While being able to form a copper thin film with the good good membraneous quality of an electrical property, it has the outstanding effect which can improve consumption efficiency of material gas. moreover, as a process which increases the nucleation density according to claim 2 on the front face of a substrate which forms a copper thin film like The univalent hexa FURORO acetylacetone-trimethyl vinyl silane of the copper which is material gas, a hexa FURORO acetylacetone, and \*\*\*\* for mixed gas that added hydrogen from the beginning to this Carry out the knowledge of the same good membraneous copper thin film as the above-mentioned claim 1 being obtained, and supply of the 1st process, nothing, next a hexa FURORO acetylacetone is stopped for this. considering as the mixed gas of a copper hexa FURORO acetylacetone-trimethyl vinyl silane and hydrogen -- (the 2nd process) and the high rate of sedimentation -- the shape of surface type -- smooth -- a membraneous good copper thin film with a sufficient electrical property -- consumption of material gas -- there is an effect which can be formed efficiently In the formation method of the copper thin film for wiring of the above-mentioned claim 2 and in the usual case Since the way of the 2nd process has the high pressure of the system of reaction, from the 1st process from the 1st process Then, since the flow rate of the hexa FURORO acetylacetone used at the 1st process is very little if it sees from the whole system of reaction when switching to the 2nd process and performing a copper chemical vapor deposition Even if it stops supply of this, without there being almost nothing, therefore needing special operation of pressure balancing etc., the pressure fluctuation of the system of reaction can shift to the 2nd process immediately, and can aim at improvement in the rate of organization potency of a copper thin film. For example, the total pressure of a CVD system is [ the supply flow rate of hydrogen of 1000 cc (cm<sup>3</sup>) / min, material gas (copper hexa FURORO acetylacetone-trimethyl vinyl silane), and addition gas (hexa FURORO acetylacetone) ] about 20 cc/min from 5 cc/min about in 40Torr(s) (mmHg) grade. That is, most pressures in a reaction chamber are determined by the amount of supply and displacement of hydrogen gas. Although most time will be needed by the time it adjusts a pressure and the pressure of the system of reaction is stable from this, in switching carrier gas to hydrogen dregs from inert gas, since the pressure fluctuation of the system of reaction is hardly affected, by the on-off control of addition gas (hexa FURORO acetylacetone), conditions can be switched immediately. Moreover, like, on the insulator layer of a semiconductor substrate, the crevice according to claim 3 or 4 corresponding to the desired circuit pattern is formed, and the diffusion barrier layer which consists of a refractory metal or alloys, such as a tantalum for preventing diffusion of the circuit pattern to form and a titanium nitride, is prepared in the front face of this crevice. Moreover, supply control by which is a liquid at a room temperature and material gas was stabilized as material gas like by using the univalent hexa FURORO acetylacetone complex of the copper combined with an olefin or an alkyne with the structure according to claim 5 stabilized chemically can be performed. moreover, a thing [ applying the formation method of the thin film for wiring of this invention to wiring formation of a semiconductor integrated circuit like ] according to claim 6 -- the shape of surface type, and the good circuit pattern of an electrical property -- quick -- and consumption of a source material -- it can become possible to form efficiently and the performance of copper wiring and the efficiency of a manufacture process can be raised remarkably [0007]

[Example] The example of this invention is given to below and it explains to a detail further using a drawing. An example of the composition of the chemical-vapor-deposition (CVD) equipment used for drawing 1 by this example is shown. This CVD system adds the introductory system of a hexa FURORO acetylacetone [H (hfac)] to the composition used in point \*\* (Japanese Patent Application No. No. 072914 [ 05 to ]) by this inventions. In drawing 1 , a reaction chamber 1 can let an exhaust port 2 pass, and can exhaust it by the exhaust air system (not shown). The sample substrate 4 is held on the substrate electrode holder 3. A heater 5 is built in the substrate electrode holder 3, and the sample

substrate 4 can be heated to predetermined temperature. The raw material container 6 which contains the liquid raw material 7 (for example, thing which added electron-donative ligands, such as trimethyl vinyl silyl, to copper univalent hexa FURORO acetylacetonate) which is a raw material of copper CVD is installing in the outside of a reaction chamber 1. In the reaction chamber 1, the gas injection board 8 which counters the substrate electrode holder 3 is connected with the raw material container 6 through the liquid mass-flow controller 9 for reduced pressure of marketing constituted with a flow rate sensor 10, and a control bulb and an evaporator 11. The raw material container 6 and a flow rate sensor 10 are set as a room temperature, and a control bulb and an evaporator 11 can be built in a thermostat 12, and they can carry out heating control at predetermined temperature. In the raw material container 6, it pressurizes by gaseous helium, and it is constituted so that the liquid raw material of the specified quantity can be supplied to a flow rate sensor 10 so that it may be stabilized and supply of the liquid raw material 7 can be performed good. Moreover, the control bulb and the evaporator 11 are connected also with the mass-flow controller 14 which supplies carrier gas, and the mass-flow controller 15 which supplies a hexa FURORO acetylacetone. On the other hand, the gas injection board 8 is held by oil circulation from a heat exchanger 13 at predetermined temperature. After a raw material passes a flow rate sensor 10 in the state of a liquid and passes a control bulb, it evaporates, it is sent to a reaction chamber 1 with carrier gas, and is pyrolyzed on the sample substrate 4, and a copper film deposits it. Drawing 2 is what measured and showed the rate of sedimentation of the copper the case (O mark) where an argon is used as carrier gas, and at the time of using hydrogen (- mark), the inverse number ( $1/1000K$ ) of substrate temperature is shown in a vertical axis, and the rate of sedimentation (nm/min) is shown in a horizontal axis. When hydrogen is used as carrier gas so that clearly from drawing, it is shown that the copper rate of sedimentation is greatly excellent in all temperature. Drawing 3 (a) - (e) is process drawing showing the process which forms the copper multilayer-interconnection pattern of a semiconductor device using the formation method of the copper thin film for wiring of this invention. Drawing 3 (a) shows the state where processed the layer insulation film 21 by the usual anisotropy dry etching, and the slot 22 was formed to it, after forming in the layer insulation film 21 on the semiconductor substrate 20 after finishing production process to the predetermined stage of a transistor the resist pattern which is a reverse pattern of a circuit pattern. Next, the refractory metal 23 which consists of the tantalum or titanium nitride which has the diffusion barrier nature of a copper circuit pattern on the layer insulation film 21 which formed the slot 22 by the usual sputtering method or usual CVD was made to deposit [ drawing 3 (b)]. Subsequently, as shown in drawing 3 (c), what added trimethyl vinyl silyl to copper univalent hexa FURORO acetylacetonate as a source material is used. This is adjusted to the flow rate of 0.5 g/min. hydrogen as carrier gas 1000 cc (cm<sup>3</sup>)/min, And 5 cc/min is added, a hexa FURORO acetylacetone is introduced on the sample substrate of a reaction chamber, 40Torr(s) (mmHg) and sample substrate temperature are made into 180 degrees C for the total pressure in a reaction chamber, the chemical vapor deposition of the copper was carried out, and about 30nm initial formation copper film 24 was made to deposit for 1 minute. Next, as shown in drawing 3 (d), supply of a hexa FURORO acetylacetone was stopped among the feed materials to the above-mentioned reaction chamber, succeedingly, the chemical vapor deposition of the copper was carried out, copper was deposited in the high rate of sedimentation 50nm/m, and it was filled up with the slot 22 by the copper layer 25. And the copper circuit pattern 26 was made to form by grinding a copper layer 25 by the usual chemical machinery polish method, and leaving the copper of the slot 22 section, as shown in drawing 3 (e). The formed circuit pattern had small smooth irregularity, and membranous quality was good and was able to acquire the good circuit pattern of an electrical property efficiently.

[0008]

[Effect of the Invention] According to the formation method of the copper thin film for wiring of this invention, as explained to the detail above, irregularity is small smooth, since a membranous good copper thin film is obtained by the high rate of sedimentation, by applying this to formation of the multilayer interconnection of a semiconductor integrated circuit, it is highly efficient, a reliable semiconductor device can be manufactured with sufficient productivity, and remarkable progress is acquired technically and economically in production lines, such as LSI.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] Are the formation method of the copper thin film for wiring which is smooth and forms a membraneous good copper thin film by the high rate of sedimentation by the chemical-vapor-deposition method on arbitrary semiconductor substrates, and it sets to the initial stage of formation of the above-mentioned copper thin film. A chemical vapor deposition is performed using the mixed gas of a copper hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane and a hexa FURORO acetylacetone as material gas. The 1st process in which early nucleation density is increased and irregularity forms a copper thin film it is small and smooth and good, Next, the formation method of the copper thin film for wiring characterized by switching the above-mentioned material gas to the mixed gas of a copper hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane and hydrogen, and using at least the 2nd process which performs the chemical vapor deposition of a copper thin film by the high rate of sedimentation.

[Claim 2] Are the formation method of the copper thin film for wiring which is smooth and forms a membraneous good copper thin film by the high rate of sedimentation by the chemical-vapor-deposition method on arbitrary semiconductor substrates, and it sets to the initial stage of formation of the above-mentioned copper thin film. A chemical vapor deposition is performed using the mixed gas of a copper hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane, a hexa FURORO acetylacetone, and hydrogen as material gas. The 1st process in which early nucleation density is increased and irregularity forms a copper thin film it is small and smooth and good, Then, supply of the hexa FURORO acetylacetone in the above-mentioned material gas is stopped. The formation method of the copper thin film for wiring characterized by using at least the 2nd process which performs the chemical vapor deposition of a copper thin film for material gas by the mixed gas of a copper hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane and hydrogen, nothing, and the high rate of sedimentation.

[Claim 3] The formation method of the copper thin film for wiring characterized by forming the crevice of the predetermined configuration corresponding to the desired circuit pattern on the insulator layer of arbitrary semiconductor substrates, and forming a copper thin film on this crevice in a claim 1 or a claim 2.

[Claim 4] The formation method of the copper thin film for wiring characterized by forming the interlayer who consists of the refractory metal or alloy which has diffusion barrier nature in the front face of the crevice of the predetermined configuration formed corresponding to the circuit pattern of the request on an insulator layer, and forming a copper thin film on this interlayer in a claim 3.

[Claim 5] The copper hexa FURORO acetylacetonate-trimethyl vinyl silane used as material gas in any 1 term of a claim 1 or a claim 4 is the formation method of the copper thin film for wiring characterized by being the univalent hexa FURORO acetylacetonato complex of the copper combined with the structure \*\*\*\* olefin or alkyne which is a liquid and was chemically stabilized at the room temperature.

[Claim 6] The process which forms the desired slot or desired hole corresponding to a circuit pattern by anisotropy dry etching on the insulator layer formed in arbitrary semiconductor substrates in the manufacture method of the semiconductor device using copper as a wiring main material, The process which deposits a tantalum or the high-melting point metal membrane of a titanium nitride all over a

substrate, and covers the base and the side of the flat part of a substrate and a slot, or a hole with the above-mentioned high-melting point metal membrane, As a copper chemical-vapor-deposition method, the univalent hexa FURORO acetylacetonato complex of the copper combined with the olefin is made into material gas. Smooth it introduces on the substrate of a reaction chamber, a chemical vapor deposition is performed, using the hydrogen which added the hexa FURORO acetylacetone to this as carrier gas, early nucleation density is increased, and irregularity is small -- With the formation process of the 1st copper thin film which forms a membraneous good copper thin film, supply of the hexa FURORO acetylacetone in the above-mentioned material gas is stopped succeedingly. The univalent hexa FURORO acetylacetonato complex of the above-mentioned copper is introduced on the substrate of a reaction chamber by making only hydrogen gas into carrier gas. The manufacture method of the semiconductor device characterized by using at least the process which deposits copper on the slot or hole which formed the 2nd copper thin film by the high rate of sedimentation, and was formed on the above-mentioned insulator layer by being parallel and making a hydrogen-reduction reaction cause with disproportionation.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-139030

(43)公開日 平成8年(1996)5月31日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup>  | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I             | 技術表示箇所      |
|---------------------------|------|--------|-----------------|-------------|
| H 0 1 L 21/205<br>21/3205 |      |        | H 0 1 L 21/ 88  | K<br>M<br>R |
|                           |      |        | 審査請求 未請求 請求項の数6 | OL (全 7 頁)  |

(21)出願番号 特願平6-274630

(22)出願日 平成6年(1994)11月9日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72)発明者 栗屋 信義

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 有田 睦信

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

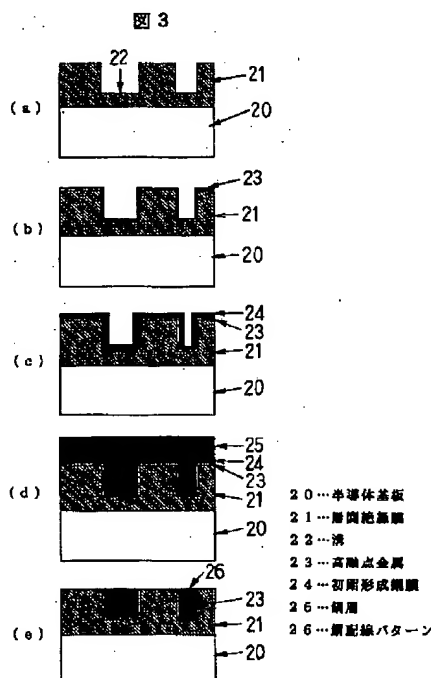
(74)代理人 弁理士 中村 純之助

(54)【発明の名称】 配線用銅薄膜の形成方法及それをを用いた半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【目的】CVD法により配線用銅薄膜の形成において、凹凸が小さく平滑で電気的特性に優れ膜質の良好な銅薄膜を高堆積速度で形成することができ、原料物質の消費効率を向上させる。これを、半導体集積回路の多層配線の形成に適用し、高性能で信頼性の高い半導体装置を生産性よく製造する方法を提供し、LSI等の生産ラインの技術的、経済的な改善をはかる。

【構成】銅薄膜の形成の初期段階に、原料ガスとして銅ヘキサフロロアセチルアセトナトとヘキサフロロアセチルアセトンとの混合ガス、もしくは水素ガスを加えた混合ガスを用いて化学気相成長を行い、初期の核形成密度を増大して凹凸が小さく平滑で良質の銅薄膜を形成する第1の工程と、次に、上記原料ガスを銅ヘキサフロロアセチルアセトナトと水素との混合ガスに切り換えて、高堆積速度で銅薄膜の化学気相成長を行う第2の工程を、少なくとも用いる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】任意の半導体基板上に、化学気相成長法により平滑で膜質の良好な銅薄膜を高堆積速度で成膜する配線用銅薄膜の形成方法であって、

上記銅薄膜の形成の初期段階において、原料ガスとして銅ヘキサフロアセチルアセトナートトリメチルビニルシランとヘキサフロアセチルアセトンとの混合ガスを用いて化学気相成長を行い、初期の核形成密度を増大して凹凸が小さく平滑で良質の銅薄膜を形成する第1の工程と、

次に、上記原料ガスを銅ヘキサフロアセチルアセトナートトリメチルビニルシランと水素との混合ガスに切り換えて、高堆積速度で銅薄膜の化学気相成長を行う第2の工程を、少なくとも用いることを特徴とする配線用銅薄膜の形成方法。

【請求項2】任意の半導体基板上に、化学気相成長法により平滑で膜質の良好な銅薄膜を高堆積速度で成膜する配線用銅薄膜の形成方法であって、

上記銅薄膜の形成の初期段階において、原料ガスとして銅ヘキサフロアセチルアセトナートトリメチルビニルシランとヘキサフロアセチルアセトンと水素との混合ガスを用いて化学気相成長を行い、初期の核形成密度を増大して凹凸が小さく平滑で良質の銅薄膜を形成する第1の工程と、

引き続き、上記原料ガス中のヘキサフロアセチルアセトンの供給を停止して、原料ガスを銅ヘキサフロアセチルアセトナートトリメチルビニルシランと水素との混合ガスとなし、高堆積速度で銅薄膜の化学気相成長を行う第2の工程を、少なくとも用いることを特徴とする配線用銅薄膜の形成方法。

【請求項3】請求項1または請求項2において、任意の半導体基板の絶縁膜上に、所望の配線パターンに対応した所定形状の凹部を形成し、該凹部上に銅薄膜の形成を行うことを特徴とする配線用銅薄膜の形成方法。

【請求項4】請求項3において、絶縁膜上の所望の配線パターンに対応して形成した所定形状の凹部の表面に、拡散バリア性を持つ高融点金属または合金からなる中間層を形成し、該中間層上に銅薄膜の形成を行うことを特徴とする配線用銅薄膜の形成方法。

【請求項5】請求項1ないし請求項4のいずれか1項において、原料ガスとして用いる銅ヘキサフロアセチルアセトナートトリメチルビニルシランは、室温で液体で、化学的に安定した構造を持つオレフィンもしくはアルキンと結合した銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナート錯体であることを特徴とする配線用銅薄膜の形成方法。

【請求項6】銅を配線主材料として用いる半導体装置の製造方法において、

任意の半導体基板に形成された絶縁膜上に、所望の配線パターンに対応する溝または穴を、異方性ドライエッチ

2

ングにより形成する工程と、

タンタルまたは窒化チタンの高融点金属膜を基板全面に堆積して、基板の平坦部、および溝または穴の底面および側面を、上記高融点金属膜により被覆する工程と、

銅の化学気相成長法として、オレフィンと結合した銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナート錯体を原料ガスとし、これにヘキサフロアセチルアセトンを添加した水素をキャリアガスとして用い、反応室の基板上に導入して化学気相成長を行って、初期の核形成密度を増大して凹凸の小さい平滑で、膜質の良好な銅薄膜の形成を行う第1の銅薄膜の形成工程と、

引き続き、上記原料ガス中のヘキサフロアセチルアセトンの供給を停止して、水素ガスのみをキャリアガスとして上記銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナート錯体を反応室の基板上に導入して、不均化反応と共に水素還元反応を平行して起こさせることにより高堆積速度で第2の銅薄膜を形成し、上記絶縁膜上に形成した溝または穴に銅を堆積する工程を、少なくとも用いることを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は配線用銅薄膜の形成方法およびそれを用いた半導体装置の製造方法に係り、特にCVD（化学気相成長）法により、銅薄膜を高堆積速度で、凹凸が小さく平滑で、膜質の良好な配線用銅薄膜を形成することができ、半導体集積回路の配線形成に好適に用いられる半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコン半導体集積回路において、アルミニウムに代わる配線材料として、電気抵抗が低くマイグレーション耐性を有する銅が注目されている。CVD法による銅膜の形成方法は、スパッタリング法による銅膜の形成に比べ、断差や溝、あるいは穴における被覆特性に優れ、銅配線が目標とするディープサブミクロンパターンルールにおけるプロセス技術に要求される性能を満たしている。銅の化学気相成長法に用いられる原料物質は、室温で液体である銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナートをオレフィンまたはアルキンとの結合で化学的に安定した構造を有する錯体を、半導体製造プロセスに導入した場合に優れた制御性および安定性を示すことが報告されている〔J. A. T. Norman, B. A. Muratore, P. N. Dyer, D. A. Roberts, and A. K. Hoschberg, IEEE VLSI Multilevel inter connection Conf., p.123 (1991)、N. Awa ya and Y. Arita, Dig. Tech. Pap. (1993) Symp. VLSI Technol. p.125、A. V. Gelatos, S. Poon, R. Marsh, C. J. Mogab and M. Thompson, Dig. Tech. Pap. (1993) Symp. VLSI Technol., p.123〕。上記銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナートをオレフィンまたはアルキンと結合した構造の錯体を原料として用いた化学気相成長反応において、キャリアガスとしてアルゴンや窒素などの不活性ガスをを用い

た場合には、基板表面でオレフィンまたはアルキンが解離した後、銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナト2分子の不均化反応により、銅1原子の析出と、銅の2価のヘキサフロアセチルアセトナト分子の脱離により銅の堆積反応が進行するものと考えられている。また、銅は絶縁膜との密着性が弱く、銅薄膜の剥離が起き易く、またシリコン酸化膜中を拡散してデバイスに悪影響を与えるため、拡散バリア性を持つタンタル、窒化チタン等の高融点金属を中間層として用いている。化学気相成長は、堆積しようとする基板表面の性質に敏感で、形成する膜のモフォロジーは下地の金属に大きく依存される。また、膜形成のプロセスの自由度を高めるためには、下地金属の種類に係わらず良好な膜質の銅の堆積が望ましい。高融点金属上に、銅の化学気相成長膜を、良好な膜質で堆積させるためにヘキサフロアセチルアセトンを添加する方法が提案されている〔J.A.T. Notman, Advanced Metallization for ULSI Application (1993)〕。これは、基板上でヘキサフロアセチルアセトンが上記の反応を促進し、特に初期の核形成密度を増大させることから基板表面に凹凸が小さく平滑で良質の銅膜が形成されるものと考えられている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述したように従来技術において、CVD法による銅膜の形成において、原料物質として室温で液体である銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナトをオレフィンまたはアルキンとの結合で安定した構造を持つ錯体と、キャリアガスとして不活性ガスをを用いた場合、あるいは銅ヘキサフロアセチルアセトナトトリメチルビニルシランとヘキサフロアセチルアセトンを原料ガスとして用いた場合においても、凹凸が小さく平滑で膜質の良好な銅膜が形成されることが知られている。しかし、銅膜の堆積速度が遅いという問題があった。本発明者らは上記の問題を解決するために、原料ガスとして、上記の銅ヘキサフロアセチルアセトナトトリメチルビニルシランと還元性のある水素をキャリアガスとして用いた場合と、不活性ガスをを用いた場合の銅の堆積速度を比較した結果、化学気相成長を行う反応室の圧力が20 Torr (mmHg)以上の比較的高い水素雰囲気中では、不活性ガスをキャリアガスに用いた場合よりも銅の堆積速度が速くなることを見出した。これは、半導体基板表面に吸着されて起こる不均化反応と平行して、銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナトトリメチルビニルシラン分子が水素により直接還元される銅の還元反応が進行して、銅の析出効率が向上したものであると考えられる。したがって、銅薄膜の化学気相成長法において、銅の堆積速度を速くして、原料物質の消費効率を向上するためには、水素をキャリアガスとして用いることが望ましい。一方、下地金属の種類にかかわらず良好な膜質の銅を得るためには、ヘキサフロアセチルアセトンをキャリアガスに添加す

ることが望ましい。従来のヘキサフロアセチルアセトンの添加は、不活性ガスをを用いた場合のみであるので、本発明者らは水素をキャリアガスとして、これにヘキサフロアセチルアセトンを添加した系における実験を試みた。その結果、不活性ガスをキャリアガスとして用いた場合と同様に良好な膜質の銅が高融点金属上に堆積されたが、銅の堆積速度は水素ガスを単独で用いた場合のような高堆積速度は得られなかった。これは、水素ガスに添加したヘキサフロアセチルアセトンが触媒となって不均化反応を増速し、この不均化反応が反応系の主反応となって、水素による還元反応は抑制され、不均化反応による銅析出効率は、水素単独の場合の還元反応系の銅析出効率よりも劣るため、水素をキャリアガスとして用いた場合のような速い銅の堆積速度は得られなかったものと思われる。

【0004】本発明の目的は、上記従来技術における問題点を解消し、化学気相成長法により配線用銅薄膜の形成方法において、凹凸が小さく平滑で、電気的特性が良く、膜質の良好な銅薄膜を速い堆積速度で得ることができ、かつ原料物質の消費効率が良好な銅薄膜の形成方法およびそれをを用いた半導体装置の製造方法を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】上記本発明の課題を達成するために、本発明は特許請求の範囲に記載されたような構成とするものである。すなわち、本発明は請求項1に記載のように、任意の半導体基板上に、化学気相成長法により平滑で膜質の良好な銅薄膜を高堆積速度で成膜する配線用銅薄膜の形成方法であって、上記銅薄膜の形成の初期段階において、原料ガスとして銅ヘキサフロアセチルアセトナトトリメチルビニルシランとヘキサフロアセチルアセトンとの混合ガスをを用いて化学気相成長を行い、初期の核形成密度を増大して凹凸が小さく平滑で膜質の良好な銅薄膜を形成する第1の工程と、次に、上記原料ガスを銅ヘキサフロアセチルアセトナトトリメチルビニルシランと水素との混合ガスに切り換えて、高堆積速度で銅薄膜の化学気相成長を行う第2の工程を、少なくとも用いる配線用銅薄膜の形成方法とするものである。また、本発明は請求項2に記載のように、任意の半導体基板上に、化学気相成長法により平滑で膜質の良好な銅薄膜を高堆積速度で成膜する配線用銅薄膜の形成方法であって、上記銅薄膜の形成の初期段階において、原料ガスとして銅ヘキサフロアセチルアセトナトトリメチルビニルシランとヘキサフロアセチルアセトンと水素との混合ガスをを用いて化学気相成長を行い、初期の核形成密度を増大して凹凸が小さく平滑で膜質の良好な銅薄膜を形成する第1の工程と、引き続き、上記原料ガス中のヘキサフロアセチルアセトンの供給を停止して、原料ガスを銅ヘキサフロアセチルアセトナトトリメチルビニルシランと水素との混合ガス

となし、高堆積速度で銅薄膜の化学気相成長を行う第2の工程を、少なくとも用いる配線用銅薄膜の形成方法とするものである。また、本発明は請求項3に記載のように、請求項1または請求項2において、任意の半導体基板の絶縁膜上に、所望の配線パターンに対応した所定形状の凹部を設け、その上に銅薄膜を堆積するものである。また、本発明は請求項4に記載のように、請求項3において、絶縁膜上に所望の配線パターンに対応して形成した所定形状の凹部の表面に、拡散バリア性を持つ中間層として、タンタル、窒化チタン等からなる高融点金属または合金層を設け、その上に銅薄膜を堆積するものである。また、本発明は請求項5に記載のように、請求項1ないし請求項4のいずれか1項において、原料ガスである銅ヘキサフロアセチルアセトナートトリメチルビニルシランは室温で液体であり、化学的に安定した構造を有するオレフィンもしくはアルキンと結合した銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナート錯体を用いるものである。さらに、本発明は請求項6に記載のように、銅を配線主材料として用いる半導体装置の製造方法であって、任意の半導体基板に形成された絶縁膜上に、配線パターンに対応する溝または穴を、異方性ドライエッチングにより形成する工程と、タンタルまたは窒化チタン等の高融点金属あるいは合金膜を基板全面に堆積して、基板の平坦部、および溝または穴の底面および側面を、上記高融点金属膜により被覆する工程と、銅の化学気相成長法として、オレフィンと結合した銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナート錯体を原料ガスとし、これにヘキサフロアセチルアセトンを添加した水素をキャリアガスとして用いて反応室の基板に導入し化学気相成長を行って、初期の核形成密度を増大することにより凹凸が小さく平滑で膜質の良好な銅薄膜の形成をはかる第1の銅薄膜の形成工程と、引き続き、上記原料ガス中のヘキサフロアセチルアセトンの供給を停止して、水素ガスのみをキャリアガスとして用いて、銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナート錯体を反応室の基板に導入し、不均化反応と共に水素還元反応を平行して起こさせることにより高堆積速度で第2の銅薄膜を形成し、上記絶縁膜上に形成した溝または穴に銅を堆積する工程を、少なくとも用いる半導体装置の製造方法である。

【0006】

【作用】本発明の配線用銅薄膜の形成方法および半導体装置の製造方法は、請求項1に記載のように、CVD法において、銅薄膜の膜質を決定する要因は、薄膜形成初期の核形成密度に依存することから、銅薄膜形成の初期段階において、原料ガスである銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナートトリメチルビニルシランに、ヘキサフロアセチルアセトンを添加して、銅薄膜を形成する基板表面の核形成密度を増大させ、それにより堆積される銅薄膜の凹凸を小さくして平滑で良好な膜質の銅膜が得られるようにし（第1の工程）、次に、ヘキサフロ

ロアセチルアセトンの供給を停止し、上記の銅ヘキサフロアセチルアセトナートトリメチルビニルシランに水素を添加して、基板表面における原料ガスの不均化反応と水素による還元反応を平行して行わせることにより（第2の工程）、銅の堆積速度を大きくし、これにより表面形状が平滑で、電気的特性の良い膜質が良好な銅薄膜が形成できると共に、原料ガスの消費効率を良くすることが可能な優れた効果を有するものである。また、請求項2に記載のように、銅薄膜を形成する基板表面の核形成密度を増大させる工程として、原料ガスである銅の1価のヘキサフロアセチルアセトナートトリメチルビニルシランと、ヘキサフロアセチルアセトンを、これに最初から水素を添加した混合ガス用いても、上記請求項1と同様の良好な膜質の銅薄膜が得られることを知見し、これを第1の工程となし、次に、ヘキサフロアセチルアセトンの供給を停止して、銅ヘキサフロアセチルアセトナートトリメチルビニルシランと水素の混合ガスとすることにより（第2の工程）、高堆積速度で、表面形状が平滑で、電気的特性が良く膜質の良好な銅薄膜を、原料ガスの消費効率良く形成できる効果がある。そして、上記請求項2の配線用銅薄膜の形成方法において、通常の場合は、第1の工程より第2の工程のほうが反応系の圧力が高いため、第1の工程から、引き続き、第2の工程に切り換えて銅の化学気相成長を行う場合に、第1の工程で用いるヘキサフロアセチルアセトンの流量が反応系全体から見ると極めて少量であるので、この供給を停止しても反応系の圧力変動はほとんどなく、したがって圧力バランス等の特別の操作を必要とすることなく、直ちに第2の工程に移行することができ、銅薄膜の形成能率の向上をはかることができる。例えば、CVD系の全圧が40 Torr (mmHg) 程度で、水素の供給流量が1000 cc (cm<sup>3</sup>) / min、原料ガス（銅ヘキサフロアセチルアセトナートトリメチルビニルシラン）と添加ガス（ヘキサフロアセチルアセトン）は、およそ5 cc / minから20 cc / min程度である。すなわち、反応室内の圧力は、ほとんど水素ガスの供給量と、その排気量により決定される。このことから、キャリアガスを不活性ガスから水素ガスに切り換える場合には、圧力を調整して反応系の圧力が安定化するまでにはかなりの時間を必要とするが、添加ガス（ヘキサフロアセチルアセトン）のオン・オフ制御では反応系の圧力変動にほとんど影響を及ぼすことがないので、即座に条件の切り換えを行うことができる。また、請求項3または請求項4に記載のように、半導体基板の絶縁膜上には、所望の配線パターンに対応した凹部を形成し、この凹部の表面には、形成する配線パターンの拡散を防止するためのタンタルや窒化チタン等の高融点金属もしくは合金からなる拡散バリア層を設けるものである。また、請求項5に記載のように、原料ガスとしては、室温で液体であり、化学的に安定し

た構造を持つ、オレフィンもしくはアルキンと結合した銅の1価のヘキサフロロアセチルアセトナト錯体を用いることにより、原料ガスの安定した供給制御を行うことができる。また、請求項6に記載のように、本発明の配線用薄膜の形成方法を半導体集積回路の配線形成に適用することにより、表面形状および電気的特性の良好な配線パターンを迅速に、かつ原料物質の消費効率良く形成することが可能となり、銅配線の性能と製造プロセスの効率を著しく向上させることができる。

#### 【0007】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げ、図面を用いてさらに詳細に説明する。図1に本実施例で用いた化学気相成長(CVD)装置の構成の一例を示す。このCVD装置は、本発明らによる先願(特願平05-072914号)において用いた構成に、ヘキサフロロアセチルアセトン[H(hfac)]の導入系を加えたものである。図1において、反応室1は、排気口2を通して、排気系(図示せず)により排気が可能である。試料基板4を、基板ホルダ3上に保持する。ヒータ5が基板ホルダ3に内蔵され、試料基板4を所定の温度に加熱することができる。銅のCVDの原料である液体原料7(例えば、銅の1価のヘキサフロロアセチルアセトナトに、トリメチルビニルシリル等の電子供与性のリガンドを付加したもの)を収納する原料容器6が反応室1の外側に設置している。反応室1において、基板ホルダ3に対向するガス噴射板8は、流量センサ10と、制御バルブおよび蒸発器11により構成される市販の減圧用液体マスフローコントローラ9を介して、原料容器6に連結されている。原料容器6および流量センサ10は室温に設定し、制御バルブおよび蒸発器11は、恒温槽12に内蔵し、所定の温度に加熱制御することができる。液体原料7の供給を安定して良好に行えるように、原料容器6内にはヘリウムガスによって加圧し、流量センサ10へ所定量の液体原料が供給できるように構成されている。また、制御バルブおよび蒸発器11は、キャリアガスを供給するマスフローコントローラ14と、ヘキサフロロアセチルアセトンを供給するマスフローコントローラ15にも連結されている。一方、ガス噴射板8は、熱交換器13からのオイル循環により所定の温度に保持される。原料は液体状態で流量センサ10を通過し、制御バルブを通過した後に蒸発し、キャリアガスと共に反応室1に送られ、試料基板4上で熱分解され銅膜が堆積される。図2は、キャリアガスとしてアルゴンを用いた場合(○印)と、水素を用いた場合(●印)の銅の堆積速度を比較して示したもので、縦軸に基板温度の逆数(1/1000K)、横軸に堆積速度(nm/min)を示す。図から明らかなように、水素をキャリアガスとして用いた場合は、すべての温度において銅の堆積速度が大きく優れていることを示している。図3(a)~(e)は、本発明の配線用銅薄膜の形成方法を用いて半導体装置の銅

多層配線パターンを形成する過程を示す工程図である。図3(a)は、トランジスタの所定の段階まで作製過程を終えた後の半導体基板20上の層間絶縁膜21に、配線パターンの反転パターンであるレジストパターンを形成した後、通常の異方性ドライエッチングにより層間絶縁膜21を加工して溝22を形成した状態を示す。次に、通常のスパッタリング法またはCVD法で溝22を形成した層間絶縁膜21上に、銅配線パターンの拡散バリア性を持つ、タンタルまたは窒化チタンからなる高融点金属23を堆積させた[図3(b)]。ついで、図3(c)に示すように、原料物質として、銅の1価のヘキサフロロアセチルアセトナトにトリメチルビニルシリルを付加したものをを用い、これを0.5g/minの流量に調整し、キャリアガスとして水素を1000cc(ccm<sup>3</sup>)/min、およびヘキサフロロアセチルアセトンを5cc/minを加えて反応室の試料基板上に導入し、反応室内の全圧力を40Torr(mmHg)、試料基板温度を180℃にして、1分間、銅を化学気相成長させ約30nmの初期形成銅膜24を堆積させた。次に、図3(d)に示すように、上記反応室への供給物質のうち、ヘキサフロロアセチルアセトンの供給を停止し、引き続き、銅を化学気相成長させて毎分50nmの高堆積速度で銅を堆積し、溝22を銅層25により充填した。そして、図3(e)に示すように、通常の機械研磨方法で銅層25を研磨して溝22部の銅を残すことにより、銅配線パターン26を形成させた。形成した配線パターンは、凹凸が小さく平滑で、膜質が良く、電気特性の良好な配線パターンを効率良く得ることができた。

#### 【0008】

【発明の効果】以上詳細に説明したごとく、本発明の配線用銅薄膜の形成方法によれば、凹凸が小さく平滑で、膜質の良好な銅薄膜を、高堆積速度で得られるので、これを半導体集積回路の多層配線の形成に適用することにより、高性能で信頼性の高い半導体装置を生産性よく製造することができ、LSI等の生産ラインにおいて技術的および経済的に顕著な進歩が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において用いた化学気相装置の構成を示す模式図。

【図2】本発明の実施例において例示したキャリアガスとして水素またはアルゴンガスを用いた場合の銅の堆積速度と温度との関係を比較して示すグラフ。

【図3】本発明の実施例において例示した半導体集積回路の銅多層配線形成の過程を示す工程図。

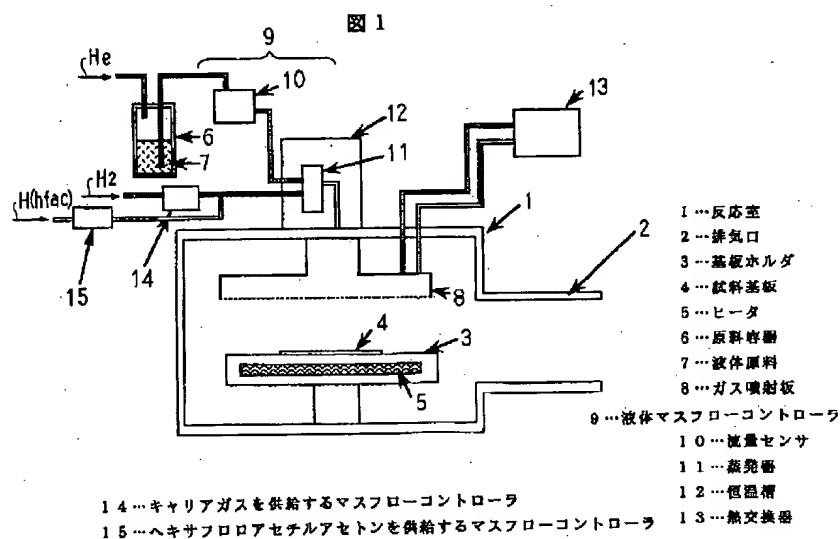
#### 【符号の説明】

- 1…反応室
- 2…排気口
- 3…基板ホルダ
- 4…試料基板

- 5…ヒータ  
6…原料容器  
7…液体原料  
8…ガス噴射板  
9…液体マスフローコントローラ  
10…流量センサ  
11…蒸発器  
12…恒温槽  
13…熱交換器  
14…キャリアガスを供給するマスフローコントローラ

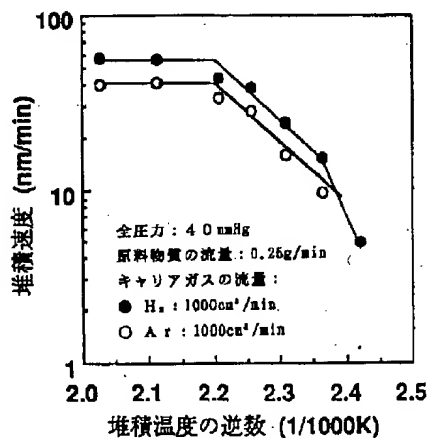
- 15…ヘキサフルオロアセチルアセトンを供給するマスフローコントローラ  
ローコントローラ  
20…半導体基板  
21…層間絶縁膜  
22…溝  
23…高融点金属  
24…初期形成銅膜  
25…銅層  
26…銅配線パターン

【図1】



【図2】

図2





【図3】

